

Les distances Ni—O, Ni—S et Ni—N ont des valeurs voisines dans les deux composés.

L'examen des distances intermoléculaires inférieures à 4 Å (Tableau 4) montre que la cohésion de la structure cristalline est assurée par des contacts de van der Waals.

#### Références

- BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1976). *Acta Cryst.* B32, 2385–2387.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104–109.

*Acta Cryst.* (1977). B33, 571–574

## Bis-thioacétate de Nickel $\gamma$ Picoline (1:2)

PAR M. M. BOREL, A. GEFFROUAI ET M. LEDÉSERT

Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire de Cristallographie—Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (LA 251), UER de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 23 juillet 1976, accepté le 24 septembre 1976)

**Abstract.** Ni(CH<sub>3</sub>COS)<sub>2</sub>.2 $\gamma$ C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N (*b* phase), orthorhombic, space group *Pnna*, *Z* = 4, *a* = 16.155 (15), *b* = 13.221 (10), *c* = 8.743 (8) Å, *V* = 1867 Å<sup>3</sup>, *d<sub>m</sub>* = 1.39 (2), *d<sub>c</sub>* = 1.40 g cm<sup>-3</sup>. The structure was solved by the heavy-atom method from 1067 intensities collected with an automatic diffractometer. The final *R* is 0.063. The coordination of the Ni<sup>2+</sup> ion is six. The two N atoms are *cis*.

**Introduction.** Dans le cadre d'une étude thermo-chimique et structurale des thioacétates métalliques, nous avons déterminé la structure du thioacétate de nickel solvate par la pyridine et la  $\beta$  picoline (Borel, Geffrouais & Ledésert, 1976, 1977).

Ces deux composés ont une structure mono-nucléaire avec coordination octaédrique, les groupements thioacétates jouent le rôle de ligand bidentate, la pyridine et la  $\beta$  picoline le rôle de ligand unidentate. L'intérêt des résultats obtenus réside surtout dans la disposition de ces coordinats autour du nickel: les deux molécules d'amine sont toujours en position *cis* mais les groupements thioacétates se disposent de deux façons différentes: les deux oxygènes et les deux soufres également en position *cis* avec la  $\beta$  picoline, les deux oxygènes en position *cis* et les deux soufres en position *trans* avec la pyridine. La différence de disposition des coordinats pourrait être due à la présence du méthyl en 3 sur le cycle pyridine. Cette hypothèse nous a amené à déterminer la structure du composé solvate par la  $\gamma$  picoline, la présence du méthyl en 4 sur le cycle pyridine ne détruisant pas la symétrie du cycle.

Ni(CH<sub>3</sub>COS)<sub>2</sub>.2 $\gamma$ picoline est obtenu par action de la  $\gamma$  picoline en solution alcoolique sur

Ni(CH<sub>3</sub>COS)<sub>2</sub>.0,5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. On obtient par agitation une solution vert émeraude qui, après filtration et évaporation partielle, laisse précipiter des cristaux verts.

Comme avec le composé solvate avec la  $\beta$  picoline nous avons mis en évidence deux formes cristallines (*a* et *b*). Une étude sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession a permis la détermination des paramètres de la maille et du groupe spatial de chacune des deux formes.

Les paramètres de la forme *a*, orthorhombique, sont: *a* = 14,58 (2), *b* = 19,11 (2), *c* = 13,72 (2) Å; *Z* = 8, *d<sub>m</sub>* = 1,36 (2), *d<sub>c</sub>* = 1,37 g cm<sup>-3</sup>. Groupe d'espace compatible avec les extinctions observées *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. La mauvaise qualité des cristaux nous a empêché de déterminer la structure de cette forme.

Les paramètres cristallins de la forme *b*, orthorhombique, ont été précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique. Les cristaux sont allongés suivant l'axe *b*. La forme la plus développée est le pinacoïde {100}. Il est accompagné du prisme {101}. En bout les cristaux sont limités par le pinacoïde {010} et parfois la dipyramide {111}.

Les cristaux instables à l'air ont été enfermés dans des tubes en verre de Lindemann. Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement Mo *K* $\alpha$  ( $\lambda$  = 0,71069 Å) fourni par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta$  = 40°. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les heures a permis de corriger sur les mesures les effets de la décomposition du cristal. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation, nous n'avons pas

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^4$ )

	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ni	1556,2 (1)	2500,0	2500,0	35,5 (8)	26,2 (7)	103,0 (21)	0	0	2,0 (15)
S	1214 (2)	1079 (2)	824 (3)	46 (1)	29 (1)	128 (4)	-1 (1)	-17 (2)	-5 (2)
O	563 (5)	2841 (5)	949 (9)	52 (4)	34 (3)	150 (12)	1 (3)	-7 (6)	-1 (6)
C(1)	478 (7)	1969 (8)	402 (12)	39 (6)	45 (6)	125 (17)	-7 (5)	-3 (8)	8 (8)
C(2)	255 (8)	1721 (9)	-595 (16)	50 (7)	69 (8)	228 (26)	-4 (6)	-52 (11)	-2 (12)
N	2419 (5)	1794 (5)	3855 (9)	30 (4)	32 (4)	103 (12)	-3 (3)	2 (6)	-0 (5)
C(3)	2995 (5)	1184 (7)	3231 (11)	18 (4)	47 (6)	131 (15)	0 (4)	8 (7)	-8 (8)
C(4)	3552 (6)	620 (7)	4079 (12)	27 (5)	44 (6)	145 (17)	-1 (4)	-11 (8)	-2 (8)
C(5)	3539 (7)	685 (7)	5679 (12)	32 (15)	39 (5)	131 (16)	-7 (4)	-9 (8)	0 (7)
C(6)	2940 (7)	1308 (7)	6344 (13)	46 (6)	45 (6)	134 (17)	7 (5)	-10 (8)	-4 (9)
C(7)	2400 (8)	1852 (7)	5404 (12)	47 (6)	42 (6)	107 (15)	0 (5)	-7 (8)	-6 (7)
C(8)	4138 (7)	94 (9)	6648 (14)	42 (6)	58 (7)	173 (19)	9 (5)	-28 (9)	14 (10)

fait de correction d'absorption ( $\mu_r = 0,3$ ). Sur 4179 réflexions seules 1067 réflexions satisfaisant au test  $I > 3\sigma(I)$  ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

L'étude des pics de Harker de la fonction de Patterson tridimensionnelle donne comme coordonnées pour Ni: 0,15; 0,25; 0,25. L'attribution de cette position particulière au nickel rend compte de la pseudo extinction du type  $h + k + l = 2n + 1$ .

Les atomes de soufre, d'oxygène, d'azote et de carbone ont été placés successivement à l'aide de séries de Fourier et séries différence tridimensionnelles. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotropes ont été affinés par la méthode des moindres carrés avec matrice complète ( $R = 0,111$ ). Trois itérations sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes ont conduit aux indices  $R$  suivant:  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0,063$ ;  $R_w = [\Sigma_w (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma_w |F_o|^2]^{1/2} = 0,081$ .

Les facteurs de diffusion atomique pour  $\text{Ni}^{2+}$ , S, O, N et C sont ceux de Cromer & Waber (1965). On a tenu compte de la dispersion anormale pour le nickel (Cromer, 1965).

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont rassemblés dans le Tableau 1.\*

**Discussion.** Sur la Fig. 1 est représentée une projection de la structure suivant [001]. Les distances interatomiques et les angles sont donnés dans le Tableau 2.

Les équations des plans moyens pour l'ion thioacétate et la molécule de  $\gamma$  picoline figurent dans le Tableau 3.

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32169: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

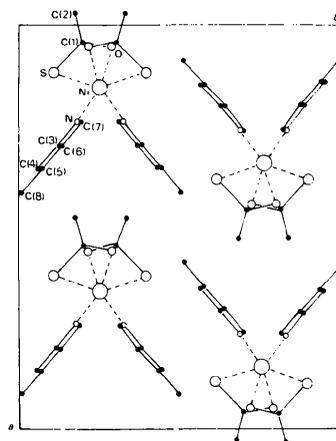


Fig. 1. Projection de la structure suivant [001].

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles ( $^\circ$ )

Coordination du nickel			
Ni—O	2,149 (8)		
Ni—S	2,446 (3)		
Ni—N	2,053 (8)		
Groupement thioacétate			
C(1)—S	1,71 (1)	O—C(1)—S	118,2 (9)
C(1)—O	1,26 (1)	O—C(1)—C(2)	120,4 (10)
C(1)—C(2)	1,51 (2)	S—C(1)—C(2)	121,4 (10)
Molécule de $\gamma$ picoline			
N—C(3)	1,35 (1)	C(7)—N—C(3)	117,0 (8)
C(3)—C(4)	1,38 (1)	N—C(3)—C(4)	123,7 (9)
C(4)—C(5)	1,40 (1)	C(3)—C(4)—C(5)	119,5 (9)
C(5)—C(6)	1,40 (1)	C(4)—C(5)—C(6)	117,5 (9)
C(6)—C(7)	1,40 (1)	C(5)—C(6)—C(7)	119,4 (9)
C(7)—N	1,36 (1)	C(6)—C(7)—N	123,0 (9)
C(7)—C(8)	1,50 (2)	C(4)—C(5)—C(8)	121,4 (9)
		C(6)—C(5)—C(8)	121,1 (9)

L'ion thioacétate joue le rôle d'un ligand bidentate et a une géométrie voisine de celle trouvée pour les composés solvatés par la pyridine et la  $\beta$  picoline. Nous avons rassemblé dans le Tableau 4 quelques valeurs trouvées pour cet ion.

Le nickel présente un environnement octaédrique avec la même disposition des coordinats que dans  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (Borel *et al.*, 1976).

Les distances Ni—O, Ni—N et Ni—S ont des valeurs voisines lorsque le ligand est la pyridine, la  $\beta$  ou la  $\gamma$  picoline.

Les Figs. 2 et 3 schématisent l'environnement du nickel dans les thioacétates de nickel solvatés par la pyridine, la  $\beta$  ou la  $\gamma$  picoline. On peut noter que les molécules les plus symétriques,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\gamma$ -picoline et, aux distorsions près,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\gamma$ -

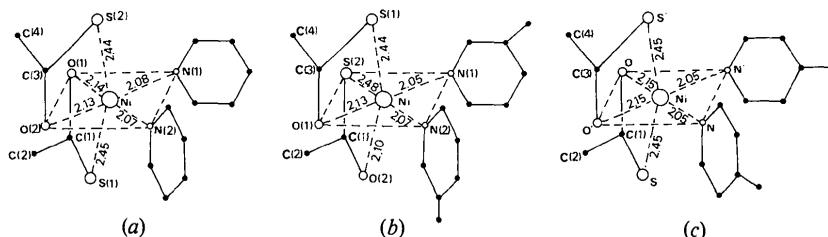


Fig. 2. Disposition relative des ions thioacétates et des molécules d'amine autour du nickel dans (a)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , (b)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\beta \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  et (c)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\gamma \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ .

Tableau 3. Equation des plans moyens calculés par la méthode des moindres carrés dans un système orthonormé défini par  $X // a$ ,  $Y // b$ , et  $Z // c$

Entre crochets, nom de l'atome, distance au plan et écart-type en Å.

Ion thioacétate

Plan (1): C(1), C(2), O, S

$$-0,5206X - 0,2729Y + 0,8090Z - 0,8275 = 0$$

C(1)	-0,0006,	0,0102	O	0,0002,	0,0074
C(2)	0,0002,	0,0103	S	0,0000,	0,0028

Molécule de  $\gamma$  picoline

Plan (2): N, C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8)

$$0,6446X + 0,7640Y - 0,0291Z - 4,2299 = 0$$

N	0,0033,	0,0077	C(6)	-0,0082,	0,0102
C(3)	0,0029,	0,0099	C(7)	0,0028,	0,0109
C(4)	-0,0083,	0,0102	C(8)	0,0054,	0,0166
C(5)	0,0031,	0,0101			

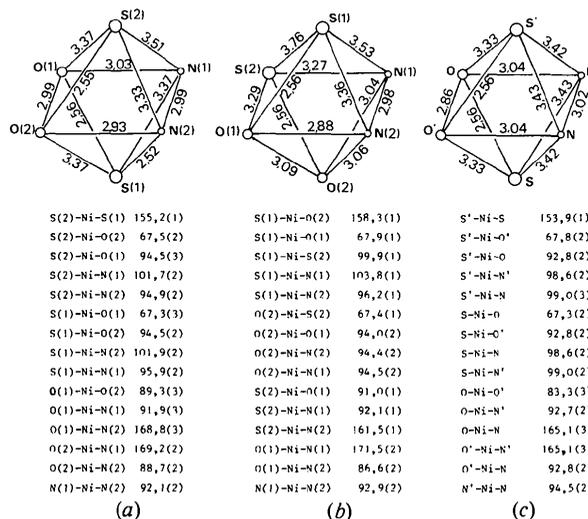


Fig. 3. Octaèdres de coordination autour du nickel dans: (a)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{pyridine}$ , (b)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\beta \text{picoline}$  et (c)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\gamma \text{picoline}$ .

Tableau 4. Ion thioacétate

	Référence	R	C(2)—C(1)					
			C(1)—C(2) (Å)	C(1)—O (Å)	C(1)—S (Å)	O—C(1)—S (°)	O—C(1)—C(2) (°)	S—C(1)—C(2) (°)
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1	0,064	1,53 (1)	1,24 (1)	1,704 (9)	120,1 (7)	119,8 (8)	120,1 (6)
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\beta \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	2	0,044	1,53 (1)	1,23 (1)	1,699 (9)	120,0 (7)	118,2 (8)	121,7 (6)
			1,509 (11)	1,249 (8)	1,713 (5)	118,8 (4)	118,8 (5)	122,4 (5)
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 2\gamma \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	3	0,063	1,527 (11)	1,245 (8)	1,705 (5)	119,2 (4)	118,8 (5)	122,0 (5)
			1,51 (2)	1,26 (1)	1,71 (1)	118,2 (9)	120 (1)	121 (1)
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$	4	0,028	1,516 (9)	1,237 (6)	1,709 (5)	121,1 (4)	119,3 (5)	119,6 (5)
			1,496 (9)	1,239 (6)	1,722 (5)	121,6 (4)	118,4 (5)	120,0 (5)

Références: (1) Borel, Geffrouais & Ledésert (1976). (2) Borel, Geffrouais & Ledésert (1977). (3) Ce travail. (4) Borel & Ledésert (1976).

Tableau 5. Distances intermoléculaires  $< 4 \text{ \AA}$ 

S—C'(3)	3,87 (1)	C(3)—C'(3)	3,52 (2)
S—C'(4)	3,65 (1)	C(3)—C'(4)	3,53 (2)
O—C'(4)	3,94 (1)	C(4)—C'(4)	3,77 (2)
O—C'(5)	3,81 (1)	C(4)—C'(7)	3,79 (2)
O—C'(8)	3,78 (1)	C(5)—C'(5)	3,82 (2)
O—C''(8)	3,62 (1)	C(5)—C'(6)	3,60 (2)
C(2)—C'(2)	3,92 (2)	C(5)—C'(7)	3,69 (2)
C(2)—C'(3)	3,72 (2)	C(6)—C'(6)	3,74 (2)
C(2)—C'(4)	3,89 (2)	C(6)—C''(6)	3,75 (2)
C(2)—C'(8)	3,85 (2)	C(6)—C'(7)	3,84 (2)
N—C'(4)	3,56 (1)	C(6)—C'(8)	3,84 (2)
N—C'(5)	3,96 (1)	C(7)—C'(8)	3,74 (2)

ridine sont obtenues avec les cycles azotés les plus symétriques.

L'examen des distances intermoléculaires inférieures à  $4 \text{ \AA}$  (Tableau 5) montre que la cohésion de la struc-

ture cristalline est assurée par des contacts de van der Waals.

#### Références

- BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2385–2387.  
 BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 568–571.  
 BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2388–2391.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 574–577

## The Orthorhombic Phase of $\text{WO}_3$

BY EKHard SALJE

*Mineralogisches Institut der Technischen Universität Hannover, 3 Hannover, Welfengarten 1, Germany (BRD)*

(Received 11 August 1976; accepted 30 September 1976)

**Abstract.** From *ca* 467 to 680°C  $\text{WO}_3$  exhibits orthorhombic symmetry. The structure is perovskite-like with space group *Pmnb* and  $a = 7.341(4)$ ,  $b = 7.570(4)$ ,  $c = 7.754(4) \text{ \AA}$ . The deviation from the ideal perovskite structure is characterized by a zigzag motion of the W position in the **b** and **c** directions as well as a tilt system with tilt angles around **a**. The relation with other  $\text{WO}_3$  phases is discussed.

**Introduction.**  $\text{WO}_3$  has been studied in detail because of its ferroelectric, electrooptic, and semiconducting properties. It also shows the ability to incorporate metals, ammonium ions, and hydrogen to form tungsten bronzes, and displays colour centres on irradiation with UV light, application of an electrical field or doping with protons of high mobility. Unfortunately it is very difficult to obtain good single crystals as  $\text{WO}_3$  shows a tendency to form substoichiometric shear phases (Sundberg & Tilley, 1974). Hence detailed structural data are lacking.

The crystals show five phase transitions in the range  $-180$  to  $900^\circ\text{C}$  changing from tetragonal–orthorhombic–monoclinic–triclinic–monoclinic during cooling (Tanisaki, 1960*a*; Salje & Viswanathan, 1975). At room temperature a monoclinic ( $\text{WO}_3$ , I) and a triclinic

( $\text{WO}_3$ , II) modification can be obtained. Only the structures of the monoclinic phase at room temperature (Tanisaki, 1960*b*; Loopstra & Rietveld, 1969) and at  $-70^\circ\text{C}$  ( $\text{WO}_3$ , II) (Salje, 1976*b*) have been determined. In this paper the structure of the orthorhombic phase is described and compared with the structures of the monoclinic and tetragonal varieties. The structure of the triclinic phase will be reported later.

The preparation of single crystals of  $\text{WO}_3$  has been described (Salje & Viswanathan, 1975). For the X-ray investigations only thin plates of  $\text{WO}_3$  (II) with pseudo-orthorhombic morphology were used. The same crystals were used in all other experiments (Salje, 1974). They show no domain structures. From the results of Berak & Sienko (1970) it can be assumed that these crystals are stoichiometric although the best single crystals show the triclinic and not the monoclinic phase at room temperature. They differ from those we obtained by gas transport. These varieties are similar to those described by Schröder & Felser (1972) and always show domain structures.

The crystals were mounted on a Ni wire which was screwed on the top of a goniometer head. The heating element was bent to form a U with the crystal at the bottom. The probe was spliced with 'Leitsilber' (Fa.